

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 80104859.6

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **A 61 K 7/13**

22 Anmeldetag: 16.08.80

30 Priorität: 24.08.79 DE 2934330

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
11.03.81 Patentblatt 81/10

84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien  
-Patentabteilung- Postfach 1100 Henkelstrasse 67  
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

72 Erfinder: Konrad, Günter, Dr.  
Feuerbachweg 12  
D-4010 Hilden(DE)

72 Erfinder: Lieske, Edgar  
Hunsrückenstrasse 40  
D-4000 Düsseldorf(DE)

54 **Haarfärbemittel.**

57 Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationsfarbstoffen mit  
einem Gehalt an N-Benzyl-m-phenylendiaminderivaten als  
Kupplersubstanzen.

**EP 0 024 660 A2**

P a t e n t a n m e l d u n g

D 6023 EP

"Haarfärbemittel"

Gegenstand der Erfindung sind Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf Basis von N-Benzyl-m-phenylen-diaminderivaten.

- 5 Für das Färben von Haaren spielen die sogenannten Oxidationsfarben, die durch oxidative Kupplung einer Entwicklerkomponente mit einer Kupplerkomponente entstehen, wegen ihrer intensiven Farben und sehr guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Als Entwicklersub-
- 10 stanzen werden üblicherweise Stickstoffbasen, wie p-Phenylendiaminderivate, Diaminopyridine, 4-Amino-pyrazolonderivate, heterocyclische Hydrazone eingesetzt. Als sogenannte Kupplerkomponenten werden Phenole, Naphthole, Resorcinderivate und Pyrazolone genannt.
- 15 Gute Oxidationshaarfärbstoffkomponenten müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen:

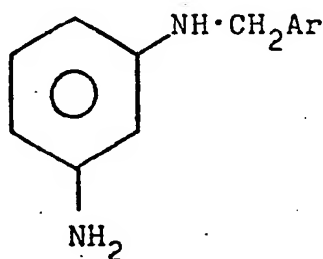
- Sie müssen bei der oxidativen Kupplung mit den jeweiligen Entwickler- bzw. Kupplerkomponenten die gewünschten Farbnuanzen in ausreichender Intensität ausbilden. Sie
- 20 müssen ferner ein ausreichendes bis sehr gutes Aufziehvermögen auf menschlichem Haar besitzen, und sie sollen



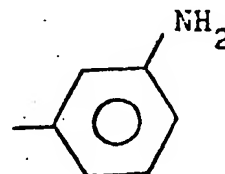
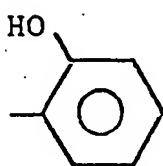
darüber hinaus in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein. Weiterhin ist von Bedeutung, daß auf dem zu färbenden Haar möglichst kräftige und den natürlichen Haarfarbennuancen weitgehend entsprechende Farbtöne erhalten werden. Ferner kommt der allgemeinen Stabilität der gebildeten Farbstoffe sowie deren Licht-echtheit, Waschechtheit und Thermostabilität ganz besondere Bedeutung zu, um Farbverschiebungen von der ursprünglichen Farbnuance (der gar Farbumschläge in andere Farbtöne zu vermeiden.

Es bestand daher bei der Suche nach brauchbaren Oxidationshaarfarbstoffen die Aufgabe, geeignete Komponenten aufzufinden, die vorgenannte Voraussetzungen in optimaler Weise erfüllen.

Es wurde nun gefunden, daß Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationsfarbstoffen mit einem Gehalt an N-Benzyl-m-phenyldiaminderivaten der allgemeinen Formel

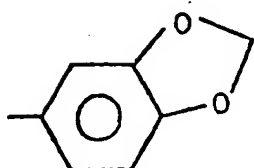


in der Ar die Reste



oder

20



darstellt,

sowie deren anorganischen oder organischen Salzen als Kupplersubstanzen und den in Oxidationshaarfärben üblichen Entwicklerkomponenten den gestellten Anforderungen in besonders hohem Maße gerecht werden.

- 5 Bei ihrem Einsatz als Kupplersubstanzen liefern die erfindungsgemäßen Verbindungen mit den im allgemeinen für die Oxidationshaarfärbung verwendeten Entwickler-
- substanzen sehr intensive von grün über braun bis blauschwarz reichende Farbnuancen und stellen somit
- 10 eine wesentliche Bereicherung der oxidativen Haarfärbemöglichkeiten dar. Darüber hinaus zeichnen sich die erfindungsgemäßen N-Benzyl-m-phenylendiaminderivate durch außergewöhnliche Echtheitseigenschaften der damit erzielten Färbungen, durch gute Löslichkeit in
- 15 Wasser, eine gute Lagerstabilität und toxikologische sowie dermatologische Unbedenklichkeit aus.

Die erfindungsgemäß als Kupplerkomponenten zu verwendenden N-Benzyl-m-phenylendiaminderivate können entweder als solche oder in Form ihrer Salze mit anorganischen

20 oder organischen Säuren, wie. z.B. als Chloride, Sulfate, Phosphate, Acetate, Propionate, Lactate, Citrate eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß als Kupplerkomponenten zu verwendenden N-Benzyl-m-phenylendiaminderivate sind grundsätzlich aus der Patentschrift 123 049 der Deutschen

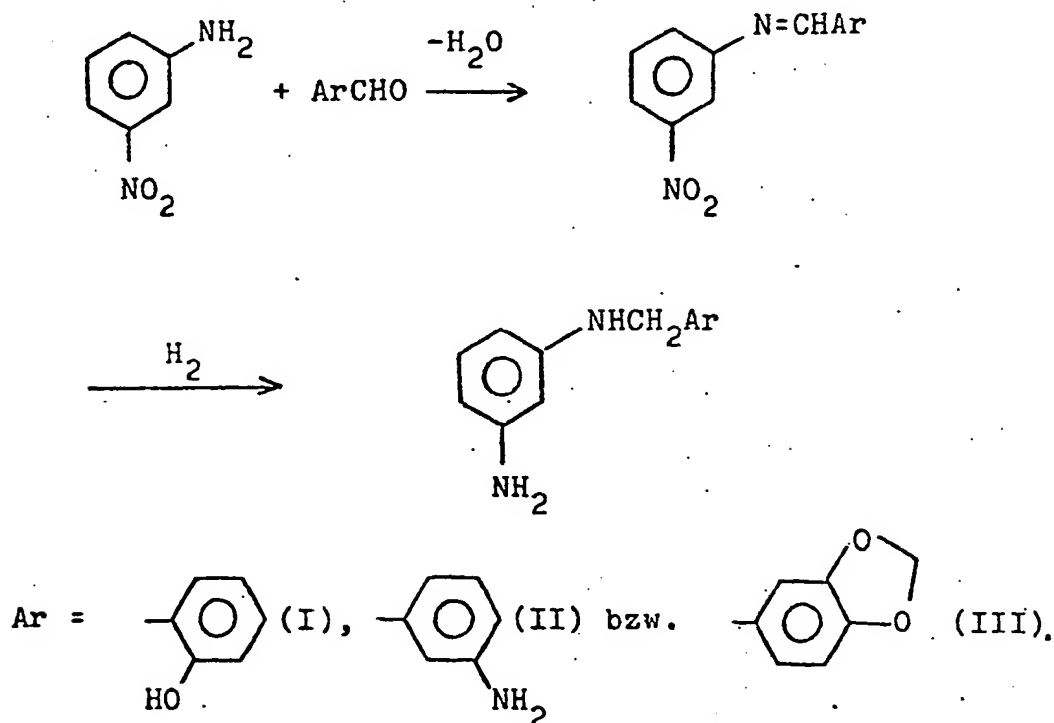
25 Demokratischen Republik bekannt. Ihre Herstellung kann nach den üblichen Methoden der organischen Chemie, zum Beispiel durch katalytische Hydrierung entsprechender N-Benzylidenaniline erfolgen.

Verwendung finden können die Produkte gemäß genannter Patentschrift als Pflanzenwuchsregulatoren, Herbizide und Algicide. Eine andere Möglichkeit zur Herstellung der erfindungsgemäßen N-Benzyl-m-phenyldiaminderivate

5 nach herkömmlichen Methoden in Form ihrer Hydrochloride besteht in der katalytischen Reduktion der entsprechenden Schiff'schen Basen in ethanolischer Lösung mit Palladium als Katalysator und Ansäuern des Hydrierungsproduktes mit Salzsäure vor dem Einengen der Lösung. Die Her-

10 stellung der Schiff'schen Basen erfolgt durch Kondensation von m-Nitroanilin mit dem entsprechenden aromatischen Aldehyd in alkoholischer Lösung oder in Toluol in Gegenwart von 2 % p-Toluolsulfonsäure unter Wasserabscheidung. Der Gesamtherstellungsverlauf ist aus

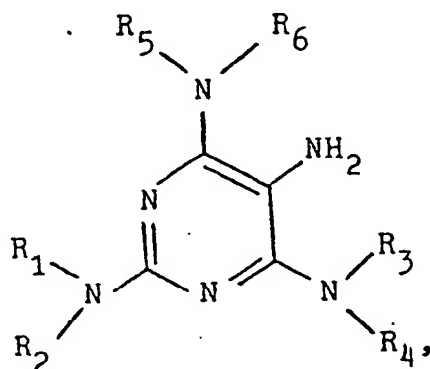
15 folgendem Schema ersichtlich:



Als erfindungsgemäß zu verwendende Kupplersubstanzen sind daher N-(2-Hydroxybenzyl)-m-phenylendiamin (I), N-(3-Aminobenzyl)-m-phenylendiamin (II) und N-Piperonyl-m-phenylendiamin zu nennen.

- 5 Als Beispiele für in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln einzusetzende Entwicklerkomponenten sind primäre aromatische Amine mit einer weiteren in p-Stellung befindlichen funktionellen Gruppe wie p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, Monochlor-p-phenylendiamin, p-Dimethyl-  
10 aminoanilin, p-Aminophenol, p-Diaminoanisol bzw. andere Verbindungen der genannten Art, die weiterhin eine oder mehrere funktionelle Gruppen wie OH-Gruppen, NH<sub>2</sub>-Gruppen, NHR-Gruppen, NR<sub>2</sub>-Gruppen tragen, wobei R einen Alkali- oder Hydroxyalkylrest mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen darstellt,  
15 ferner Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazonderivate, 4-Aminopyrazolonderivate, wie 4-Amino-1-phenyl-3-carbamoylpyrazolon-5 anzuführen.

Als weitere Entwicklerkomponenten, die sich mit den N-Benzyl-m-phenylendiaminderivaten kombinieren lassen,  
20 sind Tetraaminopyrimidine der allgemeinen Formel



in der R<sub>1</sub> - R<sub>6</sub> Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen, den Rest -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X, in dem n = 1 - 4 und X eine Hydroxylgruppe, ein Halogenatom, eine -NH<sub>2</sub>-,  
25 -NHR'- und -NR'R''-Gruppe sein können, wobei R' und R''

Alkylreste mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen bedeuten können  
oder mit dem Stickstoffatom zu einem heterocyclischen  
Ring, der ein weiteres Stickstoffatom oder Sauerstoff-  
atom enthalten kann, geschlossen sind,  $R_1$  und  $R_2$ ,  
5 beziehungsweise  $R_3$  und  $R_4$ , beziehungsweise  $R_5$  und  $R_6$   
mit dem jeweiligen Stickstoffatom einen heterocyclischen  
5- oder 6-gliedrigen Ring mit einem oder zwei Stickstoff-  
atomen oder einem Stickstoffatom und einem Sauerstoff-  
atom darstellen können sowie deren anorganische oder  
10 organische Salze zu nennen.

Die als Entwicklerkomponenten zu verwendenden Tetra-  
aminopyrimidine können entweder als solche oder in Form  
ihrer Salze mit anorganischen oder organischen Säuren,  
wie zum Beispiel als Chloride, Sulfate, Phosphate,  
15 Acetate, Propionate, Lactate, Citrate eingesetzt werden.

Für die Kombination mit den erfindungsgemäß als Kuppler-  
komponenten zu verwendenden N-Benzyl-m-phenylendiamin-  
derivaten geeignete Entwicklersubstanzen stellen zum  
Beispiel

- 20 2,4,5,6-Tetraamino-,  
4,5-Diamino-2,6-bismethylamino-,  
2,5-Diamino-4,6-bismethylamino-,  
4,5-Diamino-6-butylamino-2-dimethylamino-,  
2,5-Diamino-4-diethylamino-6-methylamino-,  
25 4,5-Diamino-6-diethylamino-2-dimethylamino-,  
4,5-Diamino-2-diethylamino-6-methylamino-,  
4,5-Diamino-2-dimethylamino-6-ethylamino-,  
4,5-Diamino-2-dimethylamino-6-isopropylamino-,  
4,5-Diamino-2-dimethylamino-6-methylamino-,  
30 4,5-Diamino-6-dimethylamino-2-methylamino-,  
4,5-Diamino-2-dimethylamino-6-propylamino-,  
2,4,5-Triamino-6-dimethylamino-,

- 4,5,6-Triamino-2-dimethylamino-,  
2,4,5-Triamino-6-methylamino-,  
4,5,6-Triamino-2-methylamino-,  
4,5-Diamino-2-dimethylamino-6-piperidino-,  
5 4,5-Diamino-6-methylamino-2-piperidino-,  
2,4,5-Triamino-6-piperidino-,  
2,4,5-Triamino-6-anilino-,  
2,4,5-Triamino-6-benzylamino-,  
2,4,5-Triamino-6-benzylidenamino-,  
10 4,5,6-Triamino-2-piperidino-,  
2,4,6-Trismethylamino-5-amino-,  
2,4,5-Triamino-6-di-n-propylamino-,  
2,4,5-Triamino-6-morpholino-,  
2,5,6-Triamino-4-dimethylamino-,  
15 4,5,6-Triamino-2-morpholino-,  
2,4,5-Triamino-6- $\beta$ -hydroxyethylamino-,  
4,5,6-Triamino-2- $\beta$ -amino-ethylamino-,  
2,5,6-Triamino-4- $\beta$ -methylamino-ethylamino-,  
2,5-Diamino-4,6-bis- $\gamma$ -diethylamino-propylamino-,  
20 4,5-Diamino-2-methylamino-6- $\beta$ -hydroxy-ethylamino-,  
5-Amino-2,4,6-triethylamino-,  
2,4-Bis- $\beta$ -hydroxyethylamino-6-anilino-5-amino-pyrimidin  
dar.

- Besondere Bedeutung als Entwicklerkomponente kommt  
25 dabei dem p-Toluyldiamin zu, da sich durch dessen  
Kombination mit den erfindungsgemäß als Kupplersub-  
stanzen zu verwendenden N-Benzyl-m-phenyldiamin-  
derivaten blauschwarze Farbnuancen hoher Lichtechtheit  
erzielen lassen, die für die Praxis u.a. zur Erzielung  
30 natürlicher Brauntöne von großer Bedeutung sind.



In den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln werden die Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen, bezogen auf die verwendeten Entwicklersubstanzen, eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz  
5 als zweckmäßig erweist, so ist es jedoch nicht nachteilig, wenn die Kupplerkomponente in einem gewissen Überschuß oder Unterschluß zum Einsatz gelangt. Es ist ferner nicht erforderlich, daß die Entwicklerkomponente und die Kupplersubstanz einheitliche Produkte darstellen,  
10 vielmehr können sowohl die Entwicklerkomponente Gemische der erfindungsgemäß zu verwendenden Entwicklerverbindungen als auch die Kupplersubstanz Gemische der erfindungsgemäß einzusetzenden N-Benzyl-m-phenylendiaminderivate darstellen.

15 Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel gegebenenfalls übliche direktziehende Farbstoffe im Gemisch enthalten, falls dies zur Erzielung gewisser Farbnuancen erforderlich ist.

Die oxidative Kupplung, das heißt die Entwicklung der  
20 Färbung, kann grundsätzlich wie bei anderen Oxidationshaarfärbstoffen auch, durch Luftsauerstoff erfolgen. Zweckmäßigerweise werden jedoch chemische Oxidationsmittel eingesetzt. Als solche kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an  
25 Harnstoff, Melamin und Natriumborat sowie Gemische aus derartigen Wasserstoffperoxidanlagerungsverbindungen mit Kaliumperoxiddisulfat in Betracht.

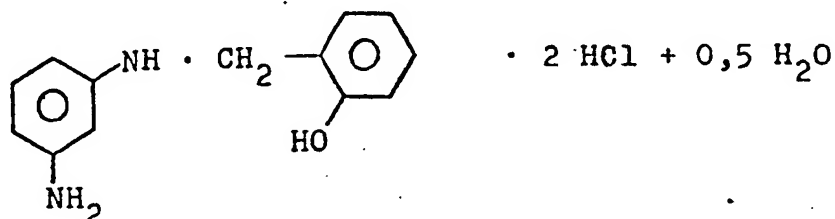
Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel werden für den Einsatz in entsprechende kosmetische Zubereitungen wie  
26 Cremes, Emulsionen, Gele oder auch einfache Lösungen eingearbeitet und unmittelbar vor der Anwendung auf dem Haar mit einem der genannten Oxidationsmittel versetzt. Die Konzentration derartiger färberischer Zube-

- reitungen an Kuppler-Entwicklerkombination beträgt  
0,2 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 3  
Gewichtsprozent. Zur Herstellung von Cremes, Emulsionen  
oder Gelen werden die Farbstoffkomponenten mit den für  
5 derartige Präparationen üblichen weiteren Bestandteilen  
gemischt. Als solche zusätzlichen Bestandteile sind  
z.B. Netz- oder Emulgiermittel vom anionischen oder nicht-  
ionogenen Typ wie Alkylbenzolsulfonate, Fettalkoholsul-  
fate, Alkylsulfonate, Fettsäurealkanolamide, Anlagerungs-  
10 produkte von Ethylenoxid an Fettalkohole, Verdickungs-  
mittel wie Methylcellulose, Stärke, höhere Fettalkohole,  
Paraffinöl, Fettsäuren, ferner Parfümöle und Haar-  
pflegemittel wie Pantothenensäure und Cholesterin zu  
nennen. Die genannten Zusatzstoffe werden dabei in den  
15 für diese Zwecke üblichen Mengen eingesetzt, wie zum  
Beispiel Netz- und Emulgiermittel in Konzentrationen  
von 0,5 bis 30 Gewichtsprozent und Verdickungsmittel  
in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gewichtsprozent,  
jeweils bezogen auf die gesamte Zubereitung.
- 20 Die Anwendung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel  
kann, unabhängig davon, ob es sich um eine Lösung,  
eine Emulsion, eine Creme oder ein Gel handelt, im  
schwach sauren, neutralen oder insbesondere alkalischen  
Milieu bei einem pH-Wert von 8 bis 10 erfolgen. Die  
25 Anwendungstemperaturen bewegen sich dabei im Bereich  
von 15 bis 40° C. Nach einer Einwirkungsdauer von  
ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel vom zu färben-  
den Haar durch Spülen entfernt. Hernach wird das Haar  
mit einem milden Shampoo nachgewaschen und getrocknet.
- 30 Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegen-  
stand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu  
beschränken.

# Beispiele

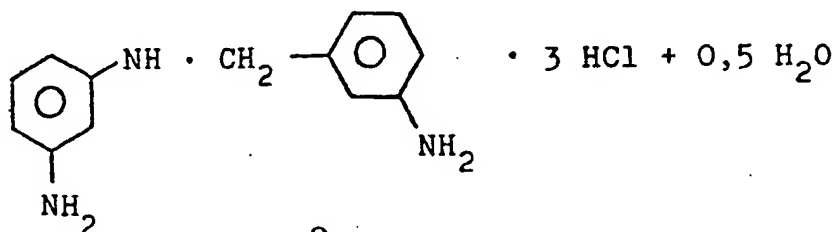
Als Kupplersubstanzen dienen die nachstehend aufgeführten N-Benzyl-m-phenylendiaminderivate in Form ihrer Hydrochloride.

- 5 K1 N-(2-Hydroxybenzyl)-m-phenylendiamin-dihydrochlorid



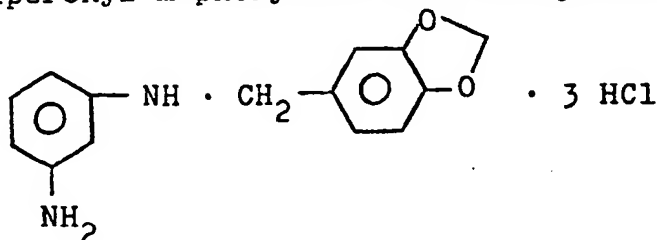
Schmelzpunkt 101° C unter Zersetzung.

- K2 N-(3-Aminobenzyl)-m-phenylendiamin-trihydrochlorid



10 Schmelzpunkt 66 - 70° C.

- K3 N-Piperonyl-m-phenylendiamin-trihydrochlorid



Schmelzpunkt ab circa 200° C unter Zersetzung.

- 15 Als Entwicklerkomponenten wurden in den folgenden Beispielen die nachstehend genannten Verbindungen eingesetzt:

E1 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin,  
E2 p-Toluylendiamin.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel wurden in Form  
einer Cremeemulsion eingesetzt. Dabei wurden in eine  
5 Emulsion aus

10 Gewichtsteilen Fettalkoholen der Kettenlänge  
C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>,  
10 Gewichtsteilen Fettalkoholsulfat (Natriumsalz)  
der Kettenlänge C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>,  
10 75 Gewichtsteilen Wasser

jeweils 0,01 Mol der in der nachstehenden Tabelle auf-  
führten Entwicklersubstanzen und N-Benzyl-m-phenylen-  
diaminderivate eingearbeitet. Danach wurde der pH-Wert  
der Emulsion mittels Ammoniak auf 9,5 eingestellt und  
15 die Emulsion mit Wasser auf 100 Gewichtsteile aufge-  
füllt. Die oxidative Kupplung wurde mit 1 %iger Wasser-  
stoffperoxidlösung als Oxidationsmittel durchgeführt,  
wobei zu 100 Gewichtsteilen der Emulsion 10 Gewichts-  
teile Wasserstoffperoxidlösung gegeben wurden. Die je-  
20 weilige Färbecreme mit zusätzlichem Oxidationsmittel  
wurde auf zu 90 % ergrautes, nicht besonders vorbe-  
handeltes Menschenhaar aufgetragen und dort 30 Minuten  
belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde  
das Haar mit einem üblichen Haarwaschmittel ausge-  
25 waschen und anschließend getrocknet. Die dabei erhaltenen  
Färbungen sind nachstehender Tabelle 1 zu entnehmen.

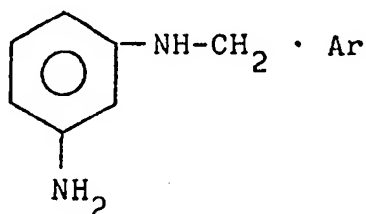
T a b e l l e 1

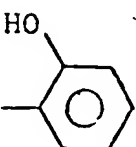
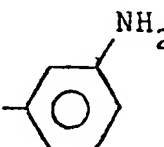
Beispiel	a) Entwickler	b) Kuppler	Erhaltener Farbton mit 1 %iger $H_2O_2$ - Lösung
5	1	K1	dunkelgrün
	2	K1	blauschwarz
	3	K2	olivbraun
	4	K2	dunkelgrün
	5	K3	olivgrau
10	6	K3	blauschwarz

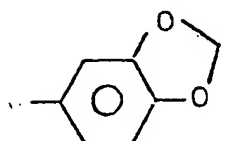
"Haarfärbemittel"

Patentansprüche:

1. Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationsfarbstoffen,  
gekennzeichnet durch einen Gehalt an N-Benzyl-m-  
phenyldiaminderivaten der allgemeinen Formel



in der Ar die Reste ,  oder

 darstellt, sowie deren anorganischen

oder organischen Salzen als Kupplersubstanzen und  
den in Oxidationsfarben üblichen Entwicklerkomponenten.

2. Haarfärbemittel nach Anspruch 1, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß als Entwicklerkomponente p-Toluylen-  
diamin verwendet wird.
3. Haarfärbemittel nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet  
durch einen Gehalt an Entwickler-Kuppler-Kombinationen  
von 0,2 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 - 3  
Gewichtsprozent.

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 80104859.6

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **A 61 K 7/13**

(22) Anmeldetag: 16.08.80

(30) Priorität: 24.08.79 DE 2934330

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
11.03.81 Patentblatt 81/10

(88) Veröffentlichungstag des später  
veröffentlichten Recherchenberichts: 01.04.81

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien  
-Patentabteilung- Postfach 1100 Henkelstrasse 67  
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

(72) Erfinder: Konrad, Günter, Dr.  
Feuerbachweg 12  
D-4010 Hilden(DE)

(72) Erfinder: Lieske, Edgar  
Hunsrückstrasse 40  
D-4000 Düsseldorf(DE)

(54) **Haarfärbemittel.**

(57) Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationsfarbstoffen mit  
einem Gehalt an N-Benzyl-m-phenylendiaminderivaten als  
Kupplersubstanzen.

**EP 0 024 660 A3**



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0024660

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 4859

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<p>FR - A - 2 247 202 (BRISTOL-MYERS)</p> <p>* Seite 1, Zeilen 1-18; Seite 2, Zeilen 22-40; Seite 3, Zeilen 26-37; Seite 5, Zeilen 1-12; Seite 15, Beispiel 5; Seite 19, Beispiel 12; Anspruch 1 *</p> <p>&amp; DE - A - 2 449 101</p> <p>--</p>	1-3	A 61 K 7/13
D,A	<p>DD - A - 123 049 (GRIMMECKE et al.)</p> <p>* Anspruch 1; Seite 10, Tabelle, Verbind.Nr. 38 und 45 *</p> <p>----</p>	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			A 61 K 7/13 D 06 P 3/30
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	08-01-1981	BENZ	